

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-058425

(43)Date of publication of application : 02.03.1999

(51)Int.Cl.

B29C 41/24  
B29C 41/46  
// B29L 7:00

(21)Application number : 09-231301

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 27.08.1997

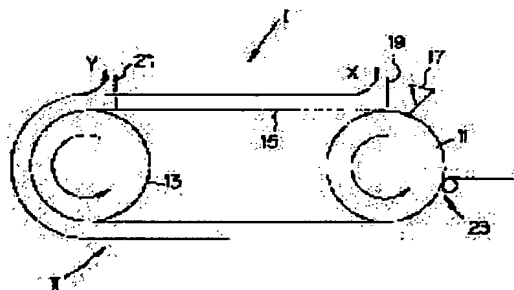
(72)Inventor : YAMAZAKI HIDEKAZU  
NAKAMURA TOSHIKAZU

## (54) METHOD AND APPARATUS FOR MAKING CAST FILM

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To restrain the deterioration of film smoothness caused by the nonuniformity of drying in a film making process in which a polymer solution melted by an organic solvent is cast on a support, and to improve productivity.

**SOLUTION:** A polymer solution is cast on a support of a traveling belt 15 or a drum surface into a film. During drying, until the temperature of the film reaches a gelation temperature which was set up previously corresponding to the components of the polymer solution, drying air 0.1-2.0 m/s in wind velocity is supplied for the first stage drying. After that, the film is dried more speedily by the second stage drying.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

24.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-58425

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月2日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

B 2 9 C 41/24

B 2 9 C 41/24

41/46

41/46

// B 2 9 L 7:00

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-231301

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月27日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 山崎 英教

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72) 発明者 中村 敏和

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

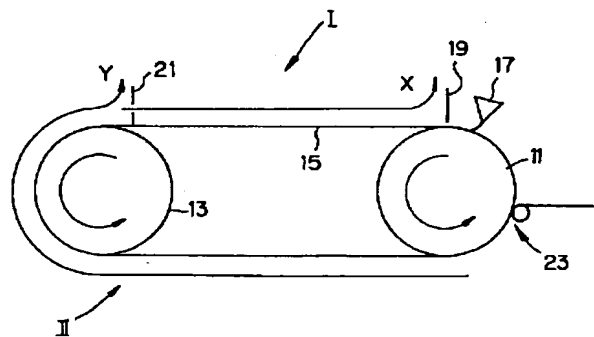
(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54) 【発明の名称】 流延製膜方法及び装置

(57) 【要約】

【課題】 有機溶媒に溶解された高分子溶液を支持体上に流延してできるフィルムの製膜工程において、その乾燥ムラにより発生する膜状物の平面性悪化を抑制して品質を低下を抑え、且つ生産性を向上する。

【解決手段】 走行するベルト15もしくはドラム表面からなる支持体上に高分子溶液を流延して膜状物とした後の乾燥時に、支持体上に流延してできる膜状物の温度が高分子溶液成分に対応して予め設定されたゲル化温度に達するまで、風速0.1～2.0m/s程度の乾燥風を当てて第一段の乾燥を行い、膜状物のゲル化完了温度到達後、より早く乾かす第二段の乾燥を行う。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 走行するエンドレスのベルトもしくはドラム表面からなる支持体上に有機溶媒に溶解された高分子溶液を流延して膜状物とした後、乾燥を行って高分子溶液をフィルム状に形成するプラスチックフィルムの流延製膜方法において、

前記乾燥時に、支持体上に流延してできる膜状物の温度が前記高分子溶液成分に対応して予め設定されたゲル化温度に達するまで、風速  $0.1 \sim 2.0 \text{ m/s}$  程度の乾燥風を当てて第一段の乾燥を行い、

膜状物のゲル化完了温度到達後、より早く乾かす第二段の乾燥を行うことを特徴とする流延製膜方法。

【請求項 2】 前記第二段の乾燥時に  $2.0 \text{ m/s}$  以上の乾燥風を当てて乾燥することを特徴とする請求項 1 に記載の流延製膜方法。

【請求項 3】 前記第二段の乾燥時に前記支持体の裏面から輻射熱源によって加熱することを特徴とする請求項 1 に記載の流延製膜方法。

【請求項 4】 前記第一段乾燥の乾燥風が  $0.1 \sim 1.0 \text{ m/s}$  であることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の流延製膜方法。

【請求項 5】 走行するエンドレスのベルトもしくはドラム表面からなり、有機溶媒に溶解された高分子溶液が膜状物として流延される支持体と、該膜状物の乾燥手段を有して高分子溶液をフィルム状に形成するプラスチックフィルムの流延製膜装置であって、前記膜状物の温度が前記高分子溶液成分に対して予め設定されたゲル化温度に達する時間間隔に対応する移動距離を前記支持体上で区切り、この区切られた区間に風速  $0.1 \sim 2.0 \text{ m/s}$  の乾燥風を通す風量調節手段と、前記膜状物が前記区間を通過後、より早く乾かす乾燥風を通す乾燥風供給手段とを有することを特徴とする流延製膜装置。

【請求項 6】 走行するエンドレスのベルトもしくはドラム表面からなる支持体上に有機溶媒に溶解された高分子溶液を流延して膜状物とした後、乾燥を行って高分子溶液をフィルム状に形成するプラスチックフィルムの流延製膜方法において、前記溶媒に含まれる有機溶剤の内で蒸発潜熱  $\times$  全重量で示すエネルギー量が最も高い溶剤について、 $(\text{蒸気圧} \times \text{分子量} \div 11)$  で表される比蒸発速度を  $100 \sim 3500$  とする状態で流延ダイより支持体上に流延し、乾燥することを特徴とする流延製膜方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は写真感光材料の支持体などに使用されるフィルムの製造方法であって、特に、有機溶媒に溶解された高分子溶液を流延して製膜する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、高分子溶液例えばセルローストリアセテートフィルムの製造方法として、走行するエンドレスの金属ベルトの支持体上に高分子溶液を流延し、乾燥させる方法が一般的である。そして、この製造スピードを上げるために、数々の工夫が提案されている。

【0003】 例えば、この高分子溶液に対する貧溶媒であるメタノール等が添加されたり、更には、米国特許第 2607704 号、同第 2739069 号、特公昭 45-9074 号、特開昭 54-48862 号等の公報にはブタノール、シクロヘキサン等の貧溶媒を添加してゲル化を促進する方法が開示されている。また、米国特許第 2221019 号公報には流延したドープを冷却することによりゲル化をはやめる方法が開示され、特開昭 61-148013 号公報には流延したドープ流延層の温度を所定時間内に所定温度範囲に保つ方法が開示され、米国特許第 3793043 号公報には金属塩を用いてゲル化を促進する方法が開示されている。更には、残留溶剤を  $35 \text{ wt\%}$  以下にするまで膜状物表面に乾燥風をあてず、輻射熱源を使用することが特開平 4-201310 号公報に開示されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上記のような有機溶媒に溶解された高分子溶液を流延して製膜する方法において、支持体に流延された膜状物の平面性は、流延ダイより発生する厚みムラと支持体上流延後の蒸発ムラに支配される。よって、支持体上で流動性の高い流延直後の膜状物表面に対し、製造スピードを上げるために従来行われている強制的な輻射熱源乾燥を行うことは、その乾燥ムラによる局所的流動現象を発生させ、平面性を悪化させる。また、乾燥風の影響による乾燥ムラ発生防止をねらった輻射熱源もしくは無風に類する乾燥は、乾燥ゾーンのガス移動が期待出来ず、ガス濃度上昇による乾燥能力の低下から生産性低下を招いたり、ガス凝縮による品質故障発生傾向があった。

【0005】 本発明の目的は、有機溶媒に溶解された高分子溶液を支持体上に流延してできるフィルムの製膜工程において、その乾燥ムラにより発生する膜状物の平面性悪化を抑制して品質を低下を抑え、且つ生産性を向上することができる流延製膜方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の上記目的は、有機溶媒に溶解された高分子溶液を走行するエンドレスのベルトもしくはドラム表面からなる支持体上に流延し膜状物とした後、乾燥を行って高分子溶液をフィルム状に形成するプラスチックフィルムの流延製膜方法において、乾燥時に、支持体上に流延してできる膜状物の温度が高分子溶液成分に対応して予め設定されたゲル化温度に達するまで、風速  $0.1 \sim 2.0 \text{ m/s}$  程度の乾燥風を当てて第一段の乾燥を行い、膜状物のゲル化完了温度到達後に更に早い第二段の乾燥工程を実施することによ

って達成される。

【0007】ここで、ゲル化温度  $T_g$  及びゲル化完了温度は以下のような定義に基づくものである。ゲル化温度  $T_g$  については、有機溶媒に溶解された高分子溶液を、支持体上に流延してできる膜状物を構成する該高分子溶液が、粘度  $P$  と絶対温度  $T$  の間で温度  $T < T_g$  の場合の  $P1 = a \times 1n(b/T)$  式と、 $T > T_g$  の場合の  $P2 = c \times 1n(d/T)$  式との2式で近似される場合、この高分子溶液はゲル化点を持つとし、その変化点  $T_g$  をゲル化温度と定義する（但し、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$  は実験的に求めた定数）。

【0008】更に、ゲル化完了温度については、ゲル化温度  $T_g$  に対する溶媒比率の関係を実験的に求めた一次式  $T_g = pN1 + qN2 + rN3 + \dots + \alpha N0 + \beta$ （但し  $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $\dots$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$  は実験的に求めた定数、 $N1$ 、 $N2$ 、 $N3$ 、 $\dots$  は各溶媒重量比率、 $N0$  は高分子固形分重量比率）を求め、この式と差分法を用いて支持体上にある膜状物表面温度を数値計算した曲線との交点を流延された膜状物のゲル化完了温度と定義する。

【0009】上述のように、支持体上に流延してできる膜状物をゲル化温度  $T_g$  に達するまでは風速  $0.1 \sim 2.0 \text{ m/s}$  以下の乾燥風を当てる第一段の乾燥工程によって、風速を弱くかつ均一にすることで、膜状物がゆっくりとゲル化し、その乾燥ムラを許容範囲程度に抑えた状態である程度まで乾燥される。このゲル化完了の後、更に乾燥速度の早い第二段の乾燥工程を実施することにより、平面性悪化を起こさず乾燥ゾーン溶剤ガス濃度一定化を達成して、完全なプラスチックフィルムが形成される。

【0010】ここで、第二段の乾燥として、 $2.0 \text{ m/s}$  以上の乾燥風を当てて乾燥効率の高い乾燥工程を実施することができる。また、上記第二段の乾燥として、支持体の裏面から輻射熱源によって加熱する方法をとることもできる。なお、第一段の乾燥工程である上記ゲル化完了温度到達前の乾燥風は  $0.1 \sim 1.0 \text{ m/s}$  がより好ましい。

【0011】上記流延製膜方法を実行する装置としては、走行するエンドレスのベルトもしくはドラム表面からなり、有機溶媒に溶解された高分子溶液が膜状物として流延される支持体と、該膜状物の乾燥手段を有して高分子溶液をフィルム状に形成するプラスチックフィルムの流延製膜装置であって、この膜状物の温度が高分子溶液成分に対して予め設定されたゲル化温度に達する時間間隔に対応する移動距離を支持体上で区切り、この区切られた区間に風速  $0.1 \sim 2.0 \text{ m/s}$  の乾燥風を通す風量調節手段と、膜状物がこの区間を通過後、より早く乾かす乾燥風を通す乾燥風供給手段とを有する構成とすることができる。

【0012】次に、本発明の上記目的を達成する他の構

成としては、有機溶媒に溶解された高分子溶液を走行するエンドレスのベルトもしくはドラム表面からなる支持体上に流延し膜状物とした後、乾燥を行って高分子溶液をフィルム状に形成するプラスチックフィルムの流延製膜方法において、溶媒に含まれる有機溶剤の内の蒸発潜熱  $\times$  全重量で示すエネルギー量が最も高い溶剤について（蒸気圧  $\times$  分子量  $\div 11$ ）で表される比蒸発速度を  $100 \sim 3500$  程度の状態で流延ダイより支持体上に流延し、乾燥工程を実施することもできる。

【0013】比蒸発速度を  $100 \sim 3500$  程度の状態で流延ダイより支持体上に流延し、乾燥工程を実施することで、膜状物乾燥過程での乾燥ムラに起因し、比蒸発速度が  $3500$  よりも大きくなる時に発生する表面張力差により起こる局所的流動発生を抑え、その局所的流動による平面性悪化を抑制することができる。

【0014】なお、上記ゲル化温度を利用する構成の流延製膜方法と、比蒸発速度を限定する流延製膜方法を併用することで、より実効ある効果が期待できる。

【0015】本発明を利用できる溶液製膜の高分子は、ポリカーボネートの他、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、スチレン、フクリロニトリル共重合体ポリエチレン、ポリアクリレート、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース等である。

【0016】また、その高分子溶液の有機溶媒としては、上記の高分子物の溶媒としてメチレンクロライドなどの塩素化炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、トルエンなどの芳香族類などである。

【0017】

【発明の実施の形態】以下において、図面を用いて本発明のプラスチックフィルムの流延製膜方法を説明する。図1は本発明の流延製膜方法を実施するための装置の1実施形態の概略を示す図である。

【0018】2つのドラム11、13の間にはエンドレスのベルト15が張架されており、一方のドラム11の上方に高分子溶液をベルト15上に流す流延ダイ17が配置されている。高分子溶液はドラム11、13の間をほぼ一周する間に乾燥され、流延ダイ17近くまで戻ってフィルム状に乾燥したところで、プラスチックフィルムとしてはぎ取り部23においてはぎ取られる。

【0019】ここで、ドラム11、13間の上側のベルト15上では、高分子溶液が流延ダイ17から流延されてベルト15に接触する位置近傍且つベルト15搬送方向下流側に、遮風板19が固定配置され、高分子溶液がベルト15に接触する位置には乾燥風が当たらないようにされている。更に、その下流でドラム13付近には風量調整板21がベルト15搬送方向に移動可能に配置されている。

【0020】そして、第一段の乾燥工程Iとして乾燥風

Xを当てるわけであるが、この遮風板19と風量調整板21との間の風速が少なくとも0.1~2.0m/s程度の乾燥風Xとなるように風量調整板21を調整する。その際、風量調整板21の位置としては、ベルト15上に流延されてできた膜状物がゲル化温度 $T_g$ に達するまでは第一段の乾燥工程Iを維持できる位置に設置する。

【0021】膜状物がゲル化完了温度到達後であるところの、風量調整板21からベルト15搬送方向下流においては、より早く乾かす第二段の乾燥工程IIを行うように乾燥風Yの風速を2.0m/s以上となるようにすること、膜状物を完全に乾燥したフィルムとし、上述のようにはぎ取ってゆく。

【0022】これらのドラム11、13及びベルト15は、図示はしていないが、ベルト15に沿ってのみ風が流れるように整流板によって囲まれている。このように乾燥風の流れを整流することでベルト15に張りついている膜状物近傍の気化した溶剤の雰囲気を一に保つことができる。

【0023】従って、第二段の乾燥工程IIの乾燥風Yの風速を利用して、第一段の乾燥工程Iの乾燥風Xの風速を風量調整板21によっておこなう構成とすることで、より早く且つ乾燥ムラもなく、また、1つ乾燥風発生手段のみで2つの乾燥工程を行うことができる。な

初期条件 高分子溶液温度：34°C

雰囲気温度：40°C一定

ドラム温度：(A)=-5°C(205 $\mu$ mと80 $\mu$ m)一定

(B)=-8°C(205 $\mu$ m)一定

ゲル化温度： $T_g = 0.6744 \text{ CMOH} + 1.2268 \text{ CBOH}$

+1.0599 \text{ CONC} - 35.148 (°C)

CMOH：メタノール比率(wt%)、CBOH：ブタノール(wt%)

CONC：高分子溶液濃度(wt%)

乾量基準揮発分： $\ln S(t) = \ln 3.25 - \alpha t$  (wt%)

DM機の剥ぎ取り揮発分よりパラメータ $\alpha$ を求めた。

DCL122 $\mu$ m： $\alpha = 0.02$ より各厚みに換算。

境界条件：時間 $t > 0$ でドラム面側高分子溶液温度=高分子溶液温度

高分子溶液蒸発潜熱：78.7 kcal/kg

熱伝導度：0.13 kcal/mhr°C

比熱：0.35 kcal/kg°C

比重：1.22 $\times 10^3$  kg/m<sup>3</sup>

境界膜伝熱係数：140 kcal/m<sup>2</sup>hr°C

【0027】この図2に示すように、ゲル化温度 $T_g$ は通常では時間の一次関数として計算仮定して表現できる。この図では、ベース膜厚が205 $\mu$ mと80 $\mu$ mとではゲル化温度 $T_g$ の時間変化の傾きが異なることがわかる。そして、このゲル化温度 $T_g$ の関数とベースの温度低下曲線との交点が、ゲル化の完了点①(ベース膜厚80 $\mu$ m, ドラム温度A)、②(ベース膜厚205 $\mu$ m, ドラム温度A)、③(ベース膜厚205 $\mu$ m, ドラム温度B)となる。

【0028】ここで、図3において、特に、ベース膜厚

お、第二段の乾燥工程IIの乾燥風Yの風速としては12m/s程度が適当である。

【0024】また、第二段の乾燥工程IIにおいて、ベルト15の裏面から輻射熱源によって加熱する構成とすることもできる。なお、第一段の乾燥工程Iにおけるゲル化完了温度到達前の乾燥風Xは、後述の実施例からも明らかのように、0.1~1.0m/sとなる設定がより好ましい。また、上記構成は、ドラム11、13にベルト15が張架されているが、同程度の工程距離を有するドラムのみの構成とすることもできる。

【0025】

【実施例】

〈実施例1〉セルローストリアセテートを、メチレンクロライド、メタノール及びブタノール混合溶媒に溶解した高分子溶液の溶液製膜において、図1に示す装置を利用して流延製膜を行う。ここで、ゲル化完了点温度について、ゲル化温度 $T_g$ と膜状物(以下、ベースと呼ぶ)温度低下に関する温度及び時間に対する関係が図2に示されている。

【0026】この図2は、ベース膜厚が205 $\mu$ mと80 $\mu$ mの2つの場合についてゲル化温度 $T_g$ とベース表面温度低下の関係を示している。この実施条件は次の通りである。

が205 $\mu$ mに対してドラム温度を(B)条件とし、ゲル化完了点が一定となる条件とした場合について、ベースがベルト上に流延されてからの第一の乾燥工程時間とベースの厚みムラPV値の測定結果を示す。

【0029】図3から分かるように、ゲル化完了点が一定であるベースに対して、第一の乾燥時間がゲル化完了とする前に第二の乾燥に移った場合の比較例となる点S1、S2では厚みムラが大きくなっている。そして、第一の乾燥時間がゲル化完了まで達する場合の本発明を実施した点S3、及びそれ以上に第一の乾燥時間を取った

場合の点 S 4 では、点 S 1、S 2 に比べて厚みムラは小さく且つほぼ同レベルのムラとなっている。従って、ゲル化完了点が厚みムラに大きく関係しており、且つ、ゲル化完了以降であれば、急速な乾燥を実行しても厚みムラに影響しないことが分かる。

【0030】〈実施例 2〉セルローストリアセテートを、メチレンクロライド、メタノール及びブタノール混  
実施条件

高分子溶液処方：

固形分濃度 23.5 wt %

固形分 トリアセテートセルロース + トリフェニルフォスフェイト

溶媒成分重量比 MeCl<sub>2</sub> : MeOH : BuOH = 82 : 16 : 2

プラスチックフィルム厚み : 205 μm

流延速度 : 20 m/分

【0032】

【表 1】  
表 1 比蒸発速度と厚みムラ

条件	比蒸発速度	厚みムラ (μm)
1	4450	2.10
2	4107	2.04
3	3790	1.58
4	3498	1.05
5	2770	1.10

【0033】表 1 から明らかなように、比蒸発速度 3500 以下で厚みムラが顕著に良化している。

【0034】

【発明の効果】本発明の流延製膜方法及び装置により、ゲル化完了までは緩やかな乾燥風によって、流延直後の流動しやすいタイミングで受ける乾燥ムラに起因する光学的不均一化を抑制し、蒸発ムラに起因する平面性悪化を防止する。そして、ゲル化完了後には、急速な乾燥を行うことで、高い平面性を持つ膜を高い生産性で生産可能とすることができる。更に、比蒸発速度が 3500 よりも大きくなる時に発生する表面張力差により起こる局所的流動発生を抑え、その局所的流動による平面性悪化を抑制し、高い平面性を持つ膜を高い生産性で生産可能とすることができる。

合溶媒に溶解した高分子溶液の溶液製膜において、溶媒を構成する 3 溶剤の中で、蒸発潜熱×全重量が最も高い溶剤がメチレンクロライドの場合、その比蒸発速度と得られたプラスチックフィルムの厚みムラ評価結果を表 1 に示す。

【0031】

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の流延製膜方法を実施するための装置の 1 実施形態の概略を示す図である。

【図 2】ゲル化温度 T<sub>g</sub> とベース温度低下に関する温度及び時間に対する関係を示す図である。

【図 3】第一の乾燥工程時間とベースの厚みムラ測定結果との関係を示す図である。

【符号の説明】

11, 13 ドラム

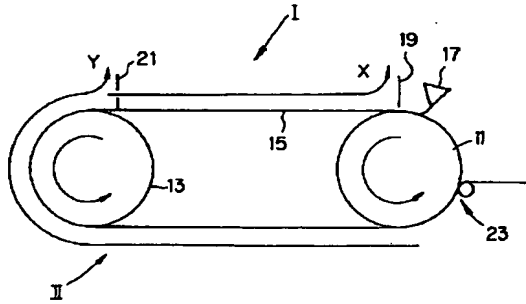
15 ベルト

17 流延ダイ

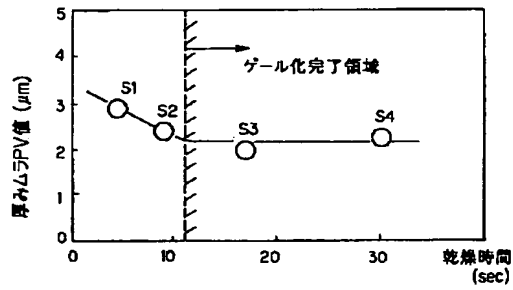
19 遮風板

21 風量調整板

【図 1】



【図 3】



【図 2】

